Concours de Seconde Année

— Ragoucy —

Botanique

Gentianées

Les Gentianées sont des herbes amères.

Elles sont ordinairement couvertes de poils raides, les Cerinthe sont glabres

Leurs feuilles sont alternes, entières, non stipulées, sessiles, q.q. fois décurrentes (Consoude)

Leur inflorescence est en cime scorpioïde contrefaite.

Calice régulier 5 divisions
Corolle régulière gamopétales à 5 lobes, tubulée longuement dans les anchusa rotacée dans la bourrache
La corolle porte des appendices à la gorge), la vipérine fait exception

Les étamines sont au nombre de 5, elles sont portées sur la corolle
chaque étamine porte 1 anthère biloculaire introrse.
dans la corolle rotacée elles sont exsertes

L'ovaire est à 2 loges subdivisées de façons à en simuler 4, l'ensemble constitue un ovaire à 4 divisions uniloculaire, le style est gynobasique allant s'emmancher à la base des carpelles

Le fruit est un tétrakène, monosperme indéhiscent.

Les Gentianées font partie des Corolliflores de De Candolle, pour Jussieu elles sont classées dans les gamopétales isogynes (à carpelles symétriques) et isostémones

Elles ont comme les Solanées le calyce & la corolle à 5 divisions, régulières les feuilles alternes, mais les Solanées sont glabres, ont un pistil formé de 2 carpelles cohérents &, le fruit est une baie ou une capsule, et l'embryon est courbe.

Elles ont comme les Labiées un pistil composé de 2 carpelles subdivisés de façons à en simuler 4, le style gynobasique & un tétrakène pour fruit mais les Labiées ont ~~ordinairement~~ la tige carrée, les feuilles opposées, elles sont glabres ont la corolle irrégulière, les ~~feuill~~ anisostémones, les étamines étant au nombre de 4 didynames.

Elles ont comme les Convolvulacées les feuilles alternes, un calice à 5 divisions une corolle gamosépale à 5 lobes & isostémones mais les Convolvulacées

ont la tige grimpante l'inflorescence axillaire le pistil est cohérent les cotylédons sont plissés chiffonnés et le suc est laiteux gommeux.

Les Gentianées fournissent à la matière médicale

La racine de Consoude Symphytum officinale
La racine de Gentiane Gentiana lutea
La racine de Cynoglosse
La petite Centaurée Erythrea Centaurium
Les feuilles & les fleurs de Bourrache

La racine de Consoude est facilement reconnaissable à son écorce noire son parenchyme blanchâtre
Elle contient une grande quantité de matière amylacée, aussi dans la préparation du sp de gr. consoude on doit la traiter par l'eau froide

La racine de Gentiane est jaunâtre d'odeur particulière caractéristique de saveur très-amère
Elle est remarquable par sa porosité, humectée elle augmente considérablement de volume ce qui l'a fait employer à faire des tentes. Cette propriété rend la gentiane difficile à traiter par déplacement

Au point de vue chimique la gentiane est peu connue elle contient une matière amère le gentisin

La petite Centaurée est une plante indigène que l'on recueille au moment de la floraison, ~~elle fleurit ...~~
Elle s'emploie dans la médecine populaire comme succédané du sulfate de quinine,

M. Méhu ~~qui~~ n'a pu trouver le principe actif il en a toutefois retiré un principe cristallisable qu'il a appelé l'erythro centaurine

Les fleurs de Gentiane sont reconnaissables à leur couleur bleue à leur forme rotacée, elles sont employées comme sudorifiques.

La racine de Guerlasse est aussi très poreuse elle est difficilement ~~décomposable~~ pulvérisable, elle entre dans la pilule de Guerlasse

Concours de Seconde Année 1882

— Ragoucy —

Chimie Organique

Acide & Aldéhyde benzoïque & Oxybenzoïque

L'acide benzoïque est un acide monobasique de la famille des acides $C^{2n} H^{2n-8} O^4$.
La formule est $C^{14} H^6 O^4$

Formation Au moyen du toluène $C^{14} H^8$
Le toluène traité à chaud par le chlore donne un premier dérivé chloré $C^{14} H^7 Cl$ qui est un éther chlorhydrique de l'alcool benzylique

$C^{14} H^7 Cl = C^{14} H^6 (HCl)$

Ce corps traité l'acétate d'argent $C^4 H^3 KO^4$ donne un éther à oxacide l'éther acétique de l'alcool benzylique

$C^{14} H^6 (HCl) + C^4 H^3 KO^4 = C^{14} H^6 (C^4 H^4 O^4) + Ag Cl$

L'éther acétique saponifié par la Potasse donne l'alcool benzylique & de l'acétate de Potasse

~~au moyen de~~ on peut l'obtenir aussi ~~au moyen de~~ on obtient l'alcool benzylique ~~...~~ ~~...~~ par d'~~...~~ par oxydation d'abord l'aldéhyde benzylique puis l'acide benzoïque

$C^{14} H^8 O^2 + O^2 = C^{14} H^6 O^2 + H^2 O^2$

$C^{14} H^6 O^2 + O^2 = C^{14} H^6 O^4$ acide benzoïque

On l'obtient aussi du benjoin soit par voie sèche soit par voie humide

Par voie sèche

Le benjoin est pulvérisé mêlé à du sable & placé dans un camion sur lequel on place une feuille de papier à filtrer tendue & collée sur les bords du camion. Le tout est surmonté d'un cône en carton collé également la pointe du cône est ouverte

On porte le tout à une chaleur modérée l'acide benzoïque se sublime les vapeurs éprouvent une espèce de filtration en passant à travers la feuille de papier à filtrer avant de condenser sur les parois du cône.
La chaleur doit être suffisante pour volatiliser l'acide & ne pas être assez élevée pour que les vapeurs s'échappent par l'ouverture terminale

L'acide benzoïque ainsi obtenu est impur il contient des matières aromatiques qui lui communique une odeur agréable, on lui donne le nom de fleurs de benjoin.

Par voie humide Le benjoin pulvérisé est bouilli avec ~~...~~ un lait de chaux, on répète 3 fois l'opération en filtrant chaque décocté. Les liqueurs claires sont évaporées traitées par HCl. L'acide benzoïque mis en liberté cristallise par refroidissement. L'acide obtenu ainsi est souillé de matières résineuses dissoute à la faveur de la liqueur alcaline, on le purifie

traitement à $AzH O^5$ et par cristallisations.

L'acide benzoïque peut être obtenu industriellement par le dédoublement de l'acide hippurique $C^{18}H^{[9]}AzO^{6}$ lequel n'est autre chose que ~~l'ox de~~ l'amide du benzoate de glycocolle. Le glycocolle amine-acide ayant fonctionné comme ~~base~~ est encore acide ce qui explique la fonction acide de l'acide hippurique.

L'acide hippurique extrait de l'urine des herbivores est traité ~~[illegible]~~ par l'acide chlorhydrique étendu, il se décompose en acide benzoïque et en glycocolle

$$C^{18}H^{[9]}AzO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{2}(AzH^{3})O^{4}$$

L'acide benzoïque obtenu a une odeur toujours un peu urineuse.

On peut l'obtenir aussi en partant de l'aldéhyde benzylique que l'on peut oxyder soit par fusion à la potasse, soit par l'acide chromique, soit simplement par exposition à l'air.

L'acide benzoïque est solide, volatil sans décomposition.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il donne d'abord de l'aldéhyde benzylique puis en présence d'un excès d'hydrogène naissant fourni par HI il donne le produit final d'hydrogénation du toluène l'hydrure d'heptylène $C^{14}H^{16}$

~~Le~~ Le benzoate de chaux chauffé seul fournit du benzone ~~al~~ aldéhyde secondaire, de même que comme l'acétate de chaux chauffé seul fournit l'acétone.

Le benzoate de chaux chauffé à équivalents égaux avec du formiate de chaux on obtient l'aldéhyde benzylique par réduction de l'acide benzoïque.

~~Comme le [illegible] Thiol [illegible], est isomère de l'alcool~~

Aldéhyde benzylique

L'aldéhyde benzylique $C^{14}H^6O^2$ peut s'obtenir

Par réduction de l'acide benzoïque

$$C^{14}H^6O^4 + H^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^2$$

ce que l'on réalise en traitant par HI, ou encore en distillant à équivalents égaux un mélange de benzoate et de formiate de chaux

Par oxydation de l'alcool benzylique

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + H^2O^2$$

On l'a obtenue constamment en traitant le tourteau d'amande amère par l'eau froide, et distillant ensuite.

Les amandes amères contiennent ~~pas~~ une ~~matière~~ glucoside l'amygdaline qui sous l'influence d'un ferment (émulsine ou synaptase) qu'elles renferment se dédouble en glucose, acide cyanhydrique et essence d'amandes amères ou aldéhyde benzylique

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^2HAz + C^{14}H^6O^2$$

On sépare l'acide cyanhydrique soit en faisant digérer l'essence recueillie sur du bioxyde de mercure et distillant, soit en mettant à profit la propriété que possède l'aldéhyde benzylique comme presque toutes les autres aldéhydes de se combiner avec le bisulfite de potasse pour donner une combinaison cristalline que l'on sépare, essore, et décompose soit par un acide ou un alcali.

Lorsqu'on obtient l'aldéhyde benzylique au moyen du toluène chloré le produit obtenu est impur, il contient toujours un peu de chlore provenant de ce que les toluènes chlorés ~~ne~~ ont pas ~~tous~~ tous subi la réaction.
On décèle ce chlore en traitant par ~~[illegible]~~ la chaux et ~~[illegible]~~ décomposant par la chaleur, il se fait du chlorure de calcium qu'on décèle par le nitrate d'argent.

L'aldéhyde benzylique est souvent falsifiée dans le commerce par de l'essence de térébenthine ou de l'essence de mirbane (nitrobenzine) qui a à peu près la même odeur.
L'essence de térébenthine se décèle ~~par~~ en versant une goutte sur le papier et évaporant doucement l'essence de térébenthine reste la dernière et son odeur en indique la présence.
Pour déceler l'essence de mirbane on traite par le bisulfite de soude l'aldéhyde benzylique s'y combine, la nitrobenzine surnage on l'enlève par l'éther. L'éther évaporé abandonne la nitrobenzine que l'on pèse.

Propriétés ~~L'essence~~ L'aldéhyde benzylique est liquide; se volatilise sans décomposition

Traitée par l'hydrogène naissant (HI) elle régénère l'alcool benzylique

$$C^{14}H^6O^2 + H^2 = C^{14}H^8O^2$$

puis ~~l'hy~~ sous l'influence d'un grand excès de HI on obtient l'hydrure d'hexylène $C^{14}H^{16}$

L'aldéhyde benzylique s'oxyde facilement

Les flacons d'essence d'amandes amères imparfaitement bouchés finissent par renfermer des cristaux d'acide benzoïque

À haute température avec la potasse on obtient un mélange d'alcool et d'acide benzoïque

$$KHO^{2} + 2\ (C^{14}H^{6}O^{2}) = C^{14}H^{8}O^{2} + C^{14}H^{5}KO^{4}$$

(first reading of the right-hand side struck through: ~~$C^{14}H^{8}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}$~~)

L'aldéhyde benzylique se combine à l'aldéhyde ordinaire en donnant l'aldéhyde cinnamique (essence de cannelle)

On réalise en traitant l'aldéhyde benzylique par le chlorure acétique, ou l'aldéhyde ~~benz~~ ordinaire par le chlorure de benzyle, une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée

Concours de seconde Année 1882

~~[illegible]~~

Chimie organique

Acides Paraoxybenzoïques

sont au nombre de 3 et ont pour formule $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^4(H^2O^2)O^4$

Ce sont des acides phénols

On les distingue en les désignant par les suffixes ortho, meta, para

L'acide orthoxybenzoïque est ordinairement appelé acide salicylique

Acide salicylique

~~On l'obtient~~ C'est l'acide correspondant à un alcool phénol $C^{14}H^4(H^2O^2)^2$ connue sous le nom de saligénine que l'on obtient par dédoublement d'un glucoside la salicine qui existe dans l'écorce de saule

La saligénine obtenue donne par oxydation l'acide salicylique

$$C^{14}H^4(H^2O^2)^2 + O^4 = C^{14}H^4(H^2O^2)O^4 + H^2O^2$$

— L'hydrure de salicyle ou aldéhyde salicylique existe dans l'essence de reine des prés (Spiraea ulmaria)

Par oxydation cette essence donne l'acide salicylique

$$C^{14}H^4(H^2O^2)O^2 + O^2 = C^{14}H^4(H^2O^2)O^4$$

L'essence de Gaultheria procumbens est l'éther méthylique de l'alcool salicylique on peut également en retirer l'acide salicylique mais il est plus facile de le préparer par synthèse ce que l'on fait maintenant dans le commerce

Synthèse Kolbe consiste à fixer l'acide carbonique sur le phénol ordinaire en présence d'un alcali (soude)

Dans une cornue on ~~obtient~~ met du phénol sodé on chauffe au bain d'huile en faisant passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'il ne distille plus de phénol, il reste alors dans la cornue du salicylate de soude sodé

CO^2

$C^{12}H^5NaO^2$

$$2\,C^{12}H^5NaO^2 + C^2O^4 = C^{14}H^3_{Na}(NaHO^2)O^4 + C^{12}H^6O^2$$

Le salicylate de soude sodé est indécomposable par l'eau comme les phénols sodés on le dissout & précipite ~~la~~ l'acide salicylique par l'acide chlorhydrique

On purifie en refaisant du salicylate de soude & reprécipitant par HCl

On peut encore obtenir l'acide salicylique en traitant un ~~du~~ benzoate par l'acide carbonique & un alcali.

Propriétés Acide monobasique, ~~alcool~~ phénol monoatomique

Il donne 2 séries de sels les sels neutres $C^{14}H^3M(H^2O^2)O^4$

les sels basiques $C^{14}H^3M(HMO^2)O^4$

Ces sels basiques ~~sol~~ ne sont pas décomposables par l'eau

Les sels alcalins s'obtiennent en saturant un carbonate par l'acide salicylique filtrant évaporant & faisant cristalliser

Les salicylates de soude, magnésie, chaux sont solubles

Ingéré dans l'économie l'acide salicylique est en partie décomposé en saligénine que l'on retrouve à l'examen optique de l'urine et en acide salicylurique qui de même que l'acide salicylique jouit de la propriété de ~~Décompos~~ colorer en violet les sels de fer au maximum

L'acide salicylurique est l'analogue ~~de~~ l'acide hippurique, c'est une combinaison de l'acide salicylique avec le glycocolle.

L'acide salicylique est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'est davantage dans l'éther.

Chauffé doucement il se volatilise en entier, chauffé brusquement il se décompose en phénol & acide carbonique

Ses propriétés antiseptiques l'ont fait souvent employer à faible dose à la conservation des vins, de la bière, du lait. Dans la préparation du vin si la dose employée est trop forte il empêche la fermentation en tuant le ferment ~~[illegible]~~

On le retrouve facilement dans les boissons en traitant par un peu d'acide chlorhydrique pour le mettre en liberté, ~~et traitant ensuite par l'et~~ évaporant à l'état sec, et reprenant par l'éther, l'éther évaporé abandonne l'acide salicylique qui traité par du perchlorure de fer donne une coloration ~~bleue~~ violacée intense. La présence des acides empêche la réaction

---

L'aldéhyde salicylique est l'essence de reine des prés. On peut l'obtenir par réduction de l'acide salicylique

Acide Paraoxybenzoïque — $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})O^{4}$

Peut s'obtenir synthétiquement ~~comme~~ l'acide salicylique
par la méthode de Kolbe en remplaçant la soude par la Potasse

On l'obtient également en chauffant le salicylate de Potasse

~~Itou~~ Le principe cristallisable de l'essence d'anis l'anéthol, traité par l'acide azotique étendu se décompose en donnant un camphre le camphre anisique $C^{20}H^{15}O^{2}$ et un mélange d'aldéhyde et d'acide anisique

L'~~aldéhyde~~ et l'acide anisique ~~ne sont~~ n'est autre chose que les éthers méthyliques de l'acide paraoxybenzoïque correspondant à un alcool phénol particulier

L'alcool-phénol étant $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$

son éther méthylique — $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2})$

acide anisique $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}$

aldéhyde anisique — $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{2}$

On peut donc obtenir l'acide paraoxybenzoïque en ~~saponifiant~~ en remplaçant la molécule méthylique par $H^{2}O^{2}$ en l'enlevant à l'état d'éther méthyliodhydrique.